

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/042292 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/5435**, C08L 23/18, 23/10, C09D 123/10, C09J 123/10

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT, PATENTE u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12487

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. November 2002 (08.11.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
101 56 623.9 17. November 2001 (17.11.2001) DE  
102 49 563.7 24. Oktober 2002 (24.10.2002) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÜHNLE, Adolf [DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE). JOST, Carsten [DE/DE]; Bebelstrasse 14 a, 45770 Marl (DE). ABBENHUIS, Hendrikus, Cornelis, Louis [NL/NL]; Het Puyven 49, NL-5672 RB Nuenen (NL). WEY, Hans, Günther [DE/DE]; Stiftstrasse 37, 45470 Mülheim (DE). VORNHOLT, Marion [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 34, 45701 Herten (DE).**

(54) Title: POLYOLEFIN COMPOSITIONS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THESE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: POLYOLEFINZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DIESER ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polyhedral oligomeric polyolefin compositions comprising silicon-oxygen cluster units and exhibiting an improved adherence. Polyolefin compositions that comprise, in particular, 0.1 to 20.0 wt. % of polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster units are particularly well-suited for use in hot-melts and coating compounds, hot-melt adhesives, hygiene articles, polyolefin films and fibers that can be embossed, hot-melt-type adhesives, carpet-back coatings, cable filling compounds, master batches and bituminous coatings of all types.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisende Polyolefinzusammensetzungen mit verbesserter Haftung. Polyolefinzusammensetzungen, die insbesondere von 0,1 bis 20,0 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, sind besonders gut für die Anwendung in Hot-melts und Beschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikeln, prägbaren Polyolefinfolien und -fasern, Haftschmelzklebstoffen, Teppichrückenbeschichtungen, Kabelfüllmassen, Master-batches sowie bituminösen Beschichtungen aller Art geeignet.

**WO 03/042292 A2**

**Polyolefinzusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung dieser Zusammensetzungen**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polyolefinzusammensetzung mit verbesserter  
5 Haftung, die zumindest ein Polyolefin und zumindest eine polyedrische oligomere Silizium-  
Sauerstoffclustereinheit aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyolefinzu-  
sammensetzung und deren Verwendung.

Polyolefine sind unpolare polymere Kohlenwasserstoffe. Da sie keine funktionellen Gruppen  
10 aufweisen, sind sie nicht befähigt, mit einem Untergrund z. B. durch chemische Bindung oder  
durch Wasserstoffbrückenbindung in Wechselwirkung zu treten, um so eine Haftung zu  
ermöglichen. Aus diesem Grund beschränkt sich ihre Anwendung als Klebstoff auf wenige  
Fälle. Beispielsweise werden bei der Papierbeschichtung durch Auftrag aus der Schmelze auf  
eine raue Oberfläche<sup>1</sup> (d. h. Papier) Polyolefine quasi mechanisch verankert. Eine weitere  
15 Möglichkeit bietet die Verwendung eines amorphen Polyolefins mit niedriger  
Schmelzviskosität, wie z. B. ataktisches Polypropylen (APP). In Kombination mit (Kleb-)  
Harzen und anderen Zusatzstoffen, wie Ölen und/oder Wachsen, kann dieses amorphe  
Polyolefin beim Auftrag aus der Schmelze mit dem Substratuntergrund in Wechselwirkung  
treten, wobei im wesentlichen eine Haftung über van der Waals-Kräfte erreicht wird.

20

Da die über van der Waals-Kräfte erzielbare Haftung jedoch relativ niedrig ist, wird versucht,  
Polyolefine zu modifizieren bzw. polar zu machen. Marktängige Produkte sind  
beispielsweise Elvax<sup>®</sup> (Dupont), das durch Copolymerisation von Ethylen mit Vinylacetat  
hergestellt wird (EVA-Typen). Weiterhin können Polyolefine mit Maleinsäureanhydrid  
25 (MSA) oder mit Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten gepfropft werden. Diese Methode ist  
jedoch – u. a. wegen ihrer geringen Effizienz und der erforderlichen Entfernung von  
Restmonomeren – aufwendig und teuer. Derartige Produkte werden z. B. unter den  
Bezeichnungen Hercoprime<sup>®</sup> (Himont), Primacor<sup>®</sup> (Dow) oder Exxelor<sup>®</sup> (Exxon) vermarktet  
und sind in DE 39 12 949 (1989) in ihrer Wirkung beschrieben.

30

Amorphe bzw. ataktische Polyalphaolefine sind wegen ihrer niedrigen Schmelzviskosität zwar  
weitaus leichter zu handhaben, aufgrund der starken Verzweigung bzw. des hohen Gehaltes an

tertiären Kohlenstoffatomen kommt es aber bei einer Ppropfung über Radikalbildung häufig zu einem starken Abbau des Molekulargewichtes. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit – wie in DE 39 12 949 (1989) beschrieben – zweckmäßigerweise ein bereits gepropftes isotaktisches Polymer auf Polypropylenbasis zugemischt. Dieses hat jedoch verschiedene Nachteile. Die funktionelle Gruppe ist nur im kristallinen bzw. isotaktischen Anteil enthalten, was die Adhäsion, für die in erster Linie der amorphe Anteil verantwortlich ist, nicht ausreichend verbessert. Insbesondere wird aber durch die Zugabe eines isotaktischen Polypropylen-derivats der Erweichungspunkt (Ring- und Kugel-Methode, gemäss DIN 52 011) auf über 160 °C angehoben, was das homogene Einmischen in dampfbeheizten Mischanlagen, 10 die in der Regel ihre obere Grenze bei 180 °C haben, problematisch macht.

Aus diesem Grund war es immer schon ein Ziel, amorphe Polyolefine mit Schmelzpunkten unter 145 °C zu verwenden. Es hat sich gezeigt, dass in besonderen Fällen doch amorphe Polyalphaolefine verwendet werden können. DE 40 00 695 (1990) beschreibt die Herstellung 15 weitgehend amorpher Polyalphaolefine mit enger Molekulargewichtsverteilung. Diese lassen sich mit doppelbindungshaltigen Monomeren, wie z. B. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) oder Vinyltrimethoxysilan (VTMO), propfen. DE 197 24 835 (1997) verwendet diese Produkte als feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe.

20 Nachteilig bei vielen Silanverbindungen ist deren Flüchtigkeit, so dass eine erhöhte Sorgfalt erforderlich ist, um z. B. die MAK-Werte (= Maximale Arbeitsplatzkonzentration) einzuhalten. So beschreibt DE 197 24 835 (1997) zum einen flüchtige Silanverbindungen, zum andern die Tatsache, dass nach erfolgter Ppropfung das überschüssige VTMO im Extruder verdampft und in Kühlfallen kondensiert werden muss.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Polyolefine mit verbesserten Hafteigenschaften bereitzustellen, wobei kein Ppropfprozess notwendig ist, bei welchem Silanverbindungen freigesetzt werden, die nach dem Ppropfvorgang ein Kondensieren von überschüssigen Silanverbindungen in Kühlfallen erforderlich machen. Der Erweichungspunkt 30 (Ring- und Kugel-Methode, gemäss DIN 52 011) solcher Polyolefine sollte unter 145 °C liegen, um eine universelle Einmischbarkeit zu gewährleisten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polyolefinzusammensetzungen, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, eine verbesserte Haftung aufweisen und keine Silanverbindungen freisetzen. Außerdem weisen diese Polyolefinzusammensetzungen bei einer Verklebung eine hohe Adhäsion, hohe Kohäsion und eine hohe 5 Wärmestandfestigkeit auf. Der Erweichungspunkt ist leicht auf Temperaturen unterhalb von 145 °C einstellbar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Polyolefinzusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Polyolefin und zumindest eine 10 polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit aufweisen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen, welches sich dadurch auszeichnet, dass zumindest ein Polymer und zumindest eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoff- 15 clusterverbindung so gemischt werden, dass eine homogene Mischung entsteht.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen für die Herstellung von Hotmelts, Schmelzbeschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikeln, prägbare Polyolefinfolien und -fasern, Haftschmelzklebstoffen, Teppichrückenbeschichtungen oder Kabelfüllmassen sowie 20 bituminösen Beschichtungen aller Art.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung für die Herstellung von Masterbatches für LLDPE, LDPE, 25 Polypropylen, Polybuten, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Butylen-Copolymerisate, Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymerisate oder amorphe Polyalphaolefine.

Im übrigen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch Hotmelts, Schmelzbeschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikel, prägbare Polyolefinfolien und -fasern, 30 Haftschmelzklebstoffe, Teppichrückenbeschichtungen, Kabelfüllmassen und bituminöse Beschichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen weisen deutlich bessere Hafteigenschaften als Polyolefinzusammensetzungen gemäß dem Stand der Technik auf. Neben den verbesserten Hafteigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen relativ niedrige Erweichungstemperaturen auf, weshalb sie vielseitig einsetzbar sind.

5

Die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen sind über ein einfaches Verfahren zugänglich, bei welchem eine homogene Mischung von Polyolefin und zumindest einer Silizium-Sauerstoffclusterverbindung hergestellt wird.

10 Als vorteilhaft stellte sich weiterhin heraus, dass bei der Verwendung von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen mit Alkoxyresten, wie z. B. Methoxy- und Ethoxygruppen, auf einen zusätzlichen Ppropfprozess, initiiert durch Peroxide oder Azoverbindungen, mittels eines Extruders verzichtet werden kann und die Herstellung durch ein direktes Einmischen der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen in die Polyolefinschmelze möglich ist. Dies kann in bestimmten Fällen wichtig sein, da nach erfolgter Ppropfung peroxidische Strukturen bzw. Radikale in der Polyolefinzusammensetzung zurückbleiben, was bei Lagerung in der Schmelze zu thermischem Abbau bzw. einem weiteren Abfall des Molekulargewichts führen kann und generell eine Verschlechterung der Alterungseigenschaften zur Folge hat. Hinzu kommt, dass 15 20 diese Ppropfung eine Extrudiereinrichtung und damit einen zusätzlichen aufwendigen Verfahrensschritt benötigt. Nicht zuletzt bedeutet die Anschaffung eines Extruders ein Investment, das ein Vielfaches dessen einer Schmelz- und Mischeinrichtung beträgt.

Die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung 25 dieser Polyolefinzusammensetzung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung auf die beschriebenen Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass sie Einheiten zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren 30 Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-

% an Einheiten einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung auf. Die Polyolefinzusammensetzung kann die Einheiten des Polyolefins und der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung als chemisch gebundene Einheiten aufweisen oder aber als getrennt voneinander vorliegende Einzelverbindungen. Vorzugsweise 5 weist die Polyolefinzusammensetzung eine homogene Mischung von getrennt voneinander vorliegenden Einzelverbindungen auf.

Die Polyolefinzusammensetzung weist vorzugsweise eine Dichte von kleiner 0,94 g/ml, bevorzugt von kleiner 0,92 g/ml auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polyolefinzusammensetzung 10 einen MVI-Wert (Volumenfließindex, melt volume index) gemäss DIN ISO 1133 von größer 10 ml/10 min aufweist.

Die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung weist vorzugsweise Einheiten eines Polyolefins, ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polybuten oder den amorphen 15 Polyalphaolefinen, auf.

Ganz besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung Einheiten zumindest eines Polyolefins, welches eine Dichte gemäss ISO 1183 von kleiner 0,94 g/ml und einem MVI-Wert gemäss DIN ISO 1133 größer 70 ml/10 min aufweist.

20 Weist die Polyolefinzusammensetzung zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins auf, so weist dieses amorphe Polyalphaolefin vorzugsweise einen Erweichungspunkt gemäss DIN 52 011 von 70 bis 165 °C, eine Schmelzviskosität bei 190 °C von 1 000 bis 200 000 mPa s, eine Dichte gemäss ISO 1183 kleiner 0,90 g/ml und einer Nadelpenetration in 25 Anlehnung an DIN 52 010 (bei 25 °C, 100 g Belastung, 5 sec.) von 2 bis 30 mm · 10<sup>-1</sup> auf.

Solche Einheiten amorpher Polyalphaolefine können z. B. Polyalphaolefine mit einer Monomerzusammensetzung  
30 von 0 bis 100 Gewichtsteilen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefinen,  
von 0 bis 100 Gewichtsteilen Propen und  
von 0 bis 20 Gewichtsteilen Ethen,  
besonders bevorzugt mit einer Monomerzusammensetzung

von 3 bis 95 Gewichtsteilen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefinen,  
von 5 bis 97 Gewichtsteilen Propen und  
von 0 bis 20 Gewichtsteilen Ethen  
sein.

5

Ganz besonders bevorzugt weist die erfundungsgemäße Polyolefinzusammensetzung zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins mit einer Schmelzviskosität von 1 000 bis 100 000 mPa s (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter), einer Penetration in Anlehnung an DIN 52 010 (bei 25 °C, 100 g Belastung, 5 sec.) von 2 bis 30 mm · 10<sup>-1</sup> und einer 10 Viskositätszahl gemäss DIN 53 728 von 30 bis 120 cm<sup>3</sup>/g auf.

Die in der Polyolefinzusammensetzung vorhandenen Einheiten einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung sind oligomer und weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht größer 400 g/mol, bevorzugt von 700 bis 3 000 g/mol, besonders bevorzugt 15 von 800 bis 1 500 g/mol auf.

Unter einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung werden vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden.

20

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeine Formel (SiO<sub>3/2</sub>R)<sub>n</sub> besitzen, wobei n ≥ 4 und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY<sub>3</sub>-Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolyzierbare Gruppe, wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 30 01/10871). Silasesquioxane der Formel R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z. B. R<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> oder auch R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>2</sub> und

$R_8Si_8O_{10}(OH)_4$ , umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  lassen sich durch 5 Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquoxanen, bedingt 10 durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist. Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. 384 (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. 63 (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. 15 Chem. 20 (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise ein Sphärosilikat aus einer Silikat-Vorstufe synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von  $Si(OEt)_4$  mit Cholinsilikat bzw. durch die 20 Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26-30, 2001, MTLS-018).

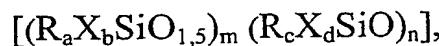
Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung können z. B. auf einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung der Formel

25  $[(R_aX_bSiO_{1,5})_m (R_cX_dSiO)_n (R_eX_fSi_2O_{2,5})_o (R_gX_hSi_2O_2)_p]$  basieren, mit  $a, b, c = 0-1$ ;  $d = 1-2$ ;  $e, f, g = 0-3$ ;  $h = 1-4$ ;  $m+n+o+p \geq 4$ ;  $a+b = 1$ ;  $c+d = 2$ ;  $e+f = 3$  und  $g+h = 4$ ,  $R$  = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,  $X$  = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, 30

Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**, wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind.

5

Vorzugsweise basieren die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel



10 mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; m+n ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; **R** = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest und **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxy siloxy-, Silylalkyl-, Alkoxy silylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder 15 Phosphingruppe oder ein solche Gruppen aufweisender substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, wobei die Reste **R** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

20 Bevorzugte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten basieren auf oligomeren Silasesquioxanen mit einer Struktur, ausgewählt aus

$[(RSiO_{1,5})_n]_z$  (= homoleptische Struktur),

$[(RSiO_{1,5})_m(RXSiO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte homoleptische Struktur),

$[(RSiO_{1,5})_m(R'SiO_{1,5})_n]_z$  (= heteroleptische Struktur) und

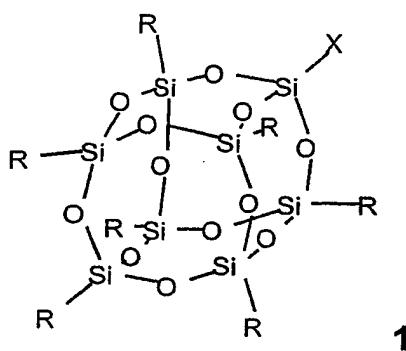
25  $[(RSiO_{1,5})_m(R'XSiO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte heteroleptische Struktur)

mit m + n = z und z ≥ 4, wobei z der Anzahl der Si-Atome in der Gerüststruktur des oligomeren Silasesquioxans entspricht, **R** und **R'** jeweils ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest

30 darstellen und **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxy siloxy-, Alkoxy silylalkyl-, Alkoxysilyl-, Halogen-, Isocyanat-,

Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, mit der Maßgabe, dass die Reste **R** gleich oder unterschiedlich, die Reste **R'** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

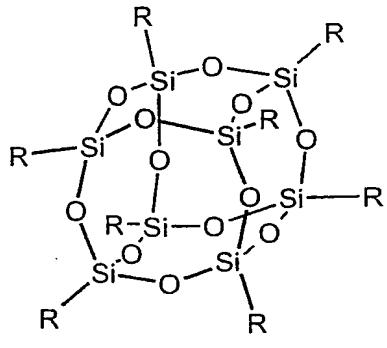
5 Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf, die auf funktionalisierten Silasesquioxanen der Formel 1



basieren, mit **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-,  
 10 Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxy siloxy-, Silylalkyl-, Alkoxy silylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, der mit mindestens einer dieser Gruppen funktionalisiert ist und **R** = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-,  
 15 Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe **X**.

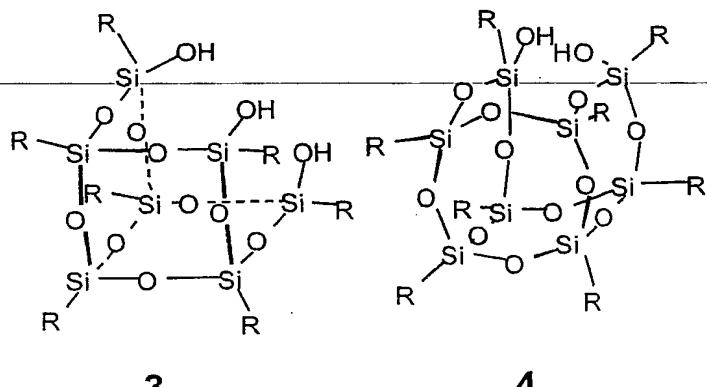
Besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, die auf polyedrischen  
 20 oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine Alkoxy silylalkyl-Gruppe oder mindestens eine Alkoxy silylalkyl-Gruppe und/oder eine Alkoxy silyl-Gruppe und mindestens eine vinylische Gruppe enthalten. Durch diese Gruppen wird eine besonders gute Haftung der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen erreicht, da diese mit Hydroxy-Gruppen-haltigen Substraten reagieren können.

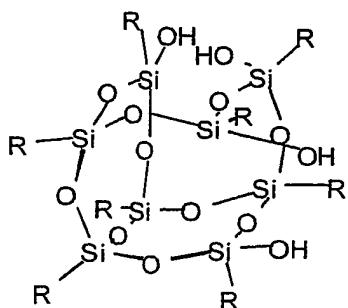
clustereinheiten aufweisen, die auf einem vollständig kondensierten Silasesquioxan der Formel  $R_8Si_8O_{12}$  mit der Struktur 2 basieren,



wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen 5 substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen auch polyedrische 10 oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, die auf einem unvollständig kondensierten Silasesquioxan basieren. Beispiele für ein unvollständig kondensiertes Silasesquioxan zeigen die Strukturen 3, 4 oder 5, wobei die unvollständig kondensierten Silasesquioxane nicht auf diese Strukturen ausschließlich beschränkt sein sollen.





5

Die Reste **R** sind hierbei gleich oder verschieden und stellen ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-,  
5 Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest dar.

Insbesondere kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung zumindest polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, die auf oligomeren Silasesquioxanen basieren, die durch Umsetzung von unvollständig  
10 kondensierten Silasesquioxanen z. B. der Struktur 3, 4 und 5 mit monomeren funktionalierten Silanen der Struktur  $Y_3Si\cdot X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten werden, wobei die Gruppe **Y** eine Abgangsgruppe mit  $Y =$  Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Gruppe **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxsilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxsiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxsilylalkyl-,  
15 Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, wobei die Gruppen **X<sup>1</sup>**, **X<sup>2</sup>** und **X<sup>3</sup>** gleich oder verschieden sind und die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

20

Die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen lassen sich z. B. durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyolefinzusammensetzungen herstellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest ein Polyolefin und zumindest eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung so gemischt werden, dass eine  
25 homogene Mischung entsteht. Vorzugsweise werden für die Mischungen von 0,01 bis 50

Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung bezogen auf die herzustellende Polyolefinzusammensetzung eingesetzt. Für das Verfahren werden vorzugsweise maximal 95 Gew.-%, bevorzugt maximal 5 90 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 80 Gew.-% an Polyolefin bezogen auf die herzustellende Polyolefinzusammensetzung eingesetzt.

Vorzugsweise wird die homogene Mischung thermisch behandelt, wobei die thermische Behandlung so durchgeführt werden kann, dass eine Schmelze zumindest eines Polymeren 10 vorliegt.

Bei amorphen bzw. weitgehend amorphen Polyalphaolefinen kann die Zugabe der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung bereits vor der Konfektionierung bei dem in der Schmelze gelagerten Produkt erfolgen. Es ist aber auch 15 möglich, dass – sofern ein Klebstoff formuliert wird – die Zugabe beim Klebstoffhersteller durchgeführt wird, der den Klebstoff durch Aufschmelzen und Zugabe verschiedener Additive den speziellen Anforderungen des Endanwenders anpasst.

Es kann vorteilhaft sein, das Verfahren so durchzuführen, dass die polyedrische oligomere 20 Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit einem Initiator auf das Polyolefin aufgepfpft wird. Dabei kann z. B. so verfahren werden, wie es in DE 197 24 835 beschrieben wird. Bei diesem Verfahren wird in einem Doppelschneckenextruder (Berstorff Z 40) z. B. eine Mischung aus 95 Gew.-% Polyolefin und 5 Gew.-% einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit mindestens einer vinylischen Gruppe unter Zugabe von 1 - 2 25 Gew.-% eines Peroxids, wie z. B. Dicumylperoxid, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur von 155 bis 160 °C gemischt und über eine Verweilzeit von 90 s auf dieser Temperatur gehalten. Das Endprodukt wird abschließend mit Irganox® 1076 stabilisiert.

Das Aufpfpfen der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung auf die 30 Polyolefine, initiiert durch Peroxide oder Azoverbindungen, kann z. B. mittels eines Extruders erfolgen. Es ist aber auch möglich das Aufpfpfen durch direktes Einmischen der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in eine Polyolefinschmelze

durchzuführen, also auf einen zusätzlichen Extrudervorgang zu verzichten. Dies kann in bestimmten Fällen wichtig sein, da nach erfolgter Ppropfung peroxidische Strukturen bzw. Radikale im Polyolefin zurückbleiben, was bei längerer Verweilzeit in der Schmelze zu einem thermischen Abbau bzw. einem weiteren Abfall des Molekulargewichts führen kann und 5 generell eine Verschlechterung der Alterungseigenschaften zur Folge hat. Hinzu kommt, dass diese Ppropfung eine Extrudiereinrichtung und damit einen zusätzlichen aufwendigen Verfahrensschritt benötigt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Aufpropfen wird eine Polymerzusammensetzung erhalten, bei welcher die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und die Polymereinheiten chemisch 10 miteinander verbunden sind.

Überraschenderweise lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren auch höhermolekulare bzw. handelsübliche Polyolefine – für die sinnvollerweise kein Viskositätswert sondern stattdessen ein MVI- oder (veraltet) MFI-Wert angegeben wird – mit 15 polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen modifizieren, so dass eine erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung erhalten wird. Die Zugabe erfolgt dann zweckmäßigerweise direkt im Anschluss an die Polymerisation selbst, wenn das Polyolefin durch sog. Granulierung mit Stabilisatoren, Füllstoffen, Pigmenten etc. konfektioniert wird.

20 Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete Polyolefine weisen vorzugsweise eine Dichte gemäss ISO 1183 von kleiner 0,94 g/ml, bevorzugt kleiner 0,93 g/ml, besonders bevorzugt kleiner 0,92 g/ml und einen MVI-Wert gemäss DIN ISO 1133 größer 10 ml/10 min, insbesondere größer 50 ml/10 min, vorzugsweise größer 70 ml/10 min auf. Diese Bedingungen erfüllen z. B. bestimmte Typen von Linear-Low-Density-Polyethylen (LLDPE), 25 Low-Density-Polyethylen (LDPE oder Hochdruckpolyethylen) sowie Polypropylen (PP).

Ganz besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Polybuten, ataktisches Polypropylen (APP) sowie amorphe bzw. weitgehend amorphe Polyalphaolefine mit einer Monomerzusammensetzung

30 von 3 bis 95 Gewichtsteilen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefinen,  
von 5 bis 97 Gewichtsteilen Propen und  
von 0 bis 20 Gewichtsteilen Ethen.

Derartige Produkte sind unter den Handelsnamen VESTOPLAST® (Degussa) sowie DURAFLEX® (Shell) und REXTAC® (Rexene) erhältlich. Die Herstellung derartiger Polyalphaolefine ist z. B. in DE 23 06 667 und DE 29 30 108 beschrieben.

5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Sphärosilikate sind bei Tal Materials Inc., Ann Arbor (USA), die oligomeren Silasesquioxane bzw. ihre Ausgangsverbindungen sind bei den einschlägigen Handelsfirmen (Sigma-Aldrich, Gelest, Fluka) erhältlich. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen besitzen vorzugsweise eine Molekülgröße von 0,5 bis 50 nm, bevorzugt von 1 bis 3 nm. Das Molekulargewicht der 10 verwendeten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen beträgt vorzugsweise größer 400 g/mol, bevorzugt von 700 bis 3 000 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 1 500 g/mol. Es ist sowohl möglich mehrere Moleküle zu einem größeren Molekül zu kondensieren, z. B. über Spacer und/oder funktionelle Gruppen, als auch die Moleküle zu homo- und copolymerisieren oder durch Reaktion selbst an einem größeren Molekül bzw. 15 sogar Polymer zu fixieren (Grafting). Beispielsweise können polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen über eine Hydrosilylierung mit Polymeren zur Reaktion gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen können z. B. für die Herstellung von 20 Hotmelts, Schmelzbeschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikeln, prägbare Polyoleinfolien und -fasern, Haftschmelzklebstoffen, Teppichrückenbeschichtungen oder Kabelfüllmassen sowie bituminösen Beschichtungen aller Art verwendet werden oder direkt als solche eingesetzt werden.

25 Werden ein Hotmelt bzw. eine Schmelzbeschichtungsmasse, Hotmeltadhesive bzw. ein Schmelzklebstoff oder Haftschmelzklebstoffe unter Verwendung der Polyolefinzusammensetzung formuliert, können zur Einstellung der notwendigen Eigenschaften, wie Klebkraft, Anfangshaftung, Viskosität, Härte, Elastizität, Temperatur- und Oxidationsstabilität usw., weitere Substanzen zugesetzt werden, wie Klebharze (von 0,1 bis 50 Gew.-%), Wachse (von 30 0,1 bis 50 Gew.-%), andere Polymere (von 0,1 bis 95 Gew.-%), Weichmacher (von 0,1 bis 20 Gew.-%) sowie darüber hinaus die für Kunststoffe üblichen Additive, wie Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel,

Nukleierungsmittel, Füll- und Farbstoffe, Pigmente sowie flammhemmende Mittel. Bei Verwendung bestimmter polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen, z. B. mit Alkoxy-Gruppen, ist darauf zu achten, dass in den Zuschlagstoffen enthaltenes Wasser die Vernetzungscharakteristik des Klebstoffes beeinflussen kann.

5

Geeignete Klebharze sind synthetische Terpenharze, modifizierte Terpenharze, aliphatische Kohlenwasserstoffharze, vollständig oder teilweise hydrierte Kolophoniumglycerinharze, Flüssigharze, hydrierte cyclische Kohlenwasserstoffharze, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffharze, hydrierte Pentaerythritester des Kolophoniumharzes oder aromatisch modifizierte Kohlenwasserstoffharze. Solche (Kleb-)Harze sind beispielsweise unter den Handelsnamen Escorez®, Hercurez®, Foral® und Wingtack® erhältlich und werden u. a. von den Firmen Hercules und Exxon vertrieben. Als Wachse können grundsätzlich alle üblichen Typen verwendet werden, wie mikrokristalline Wachse, synthetische Wachse vom Fischer-Tropsch- oder Polyolefin-Typ, Tafelparaffine und Amidwachse. Als gegebenenfalls zugesetzte Polymere kommen in erster Linie andere Polyolefine, Kautschuke, Butylkautschuk, hochmolekulares Polyisobutylen (Oppanol®), nicht oder teilhydrierte Styrol-Butadien- oder Styrol-Isopren-Blockcopolymere (SBS, SIS, SEBS, z. B. Kraton®, Cariflex®) in Betracht. Geeignete Weichmacher sind paraffinische oder naphthenische Öle sowie niedermolekulares Poly-1-buten (Napvis®) bzw. Polyisobutylen (Oppanol®).

20

Erfindungsgemäße Hotmeltadhesives und Haftschmelzklebstoffe weisen von 20 bis 60 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung auf Basis von Polyalphaolefin, von 10 bis 40 Gewichtsteile (Kleb-)Harz und von 5 bis 40 Gewichtsteile Weichmacher, wie Öle und/oder niedermolekulare Polyisobutylen, sowie zusätzlich Wachse und Additive auf.

Bei Verwendung von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen, die Alkoxsilylgruppen enthalten, in den erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen ist eine nachträgliche Feuchtigkeitsvernetzung (z. B. über die Luftfeuchtigkeit) möglich. D. h. die anfängliche niedrige Viskosität der Polyolefinzusammensetzung führt zu einer guten Anfangshaftung (sog. „green strength“), während die nachträgliche Feuchtigkeitsvernetzung das Molekulargewicht und damit die Kohäsion der Polyolefinzusammensetzung erhöht.

Neben diesen Anwendungen in amorphen Polyalphaolefinen ist auch die Verwendung von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen in hochmolekularen Polyolefinen (für die in der Regel kein Viskositäts- sondern ein MVI-Wert angeben wird) möglich. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen auf 5 Basis von LLDPE oder LDPE für die Papierbeschichtung oder als Trägerfolie für Hygieneartikel bzw. die Windelherstellung verwendet werden. Durch geeignete Formulierung der Polyolefinzusammensetzung für den Träger kann auf den für die Fixierung der darüber angeordneten Komponenten verwendeten Klebstoff verzichtet werden. Das Kleben wird dann durch einen Prägevorgang bei Temperaturen von 100 bis 200 °C – z. B. in Wasserdampf- 10 atmosphäre bei Verwendung eines entsprechend modifizierten Produktes – ersetzt.

Ähnliche Zusammensetzungen können in Schwerbeschichtungsmassen für die Teppichrückenbeschichtung bzw. bei der Herstellung von Teppichfliesen oder die Herstellung von Kabelfüllmassen eingesetzt werden. Diese Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise von 15 60 bis 90 Gewichtsteile an mineralischen Füllstoffen, wie z. B. Kalksteinmehl, von 0 bis 5 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung und von 0 bis 5 Gewichtsteile Additive (Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füll- und Farbstoffe, Pigmente, flammhemmende Mittel, Wachse, Harze und andere Polymere).

20 Wird Bitumen mit einer erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung modifiziert, kommen sowohl Bitumentypen für die Dachbahnherstellung (Zusatzmenge der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung von 0,1 bis 20 Gew.-%) als auch im Straßenbau für die Asphaltherstellung eingesetztes Bitumen (Zusatzmenge der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung von 0,1 bis 10 Gew.-%) in Betracht. 25 Insbesondere ergibt die Verwendung von Polyolefinzusammensetzungen mit polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit Alkoxysilylgruppen eine Verbesserung der Haftung von Bitumen auf mineralischen Untergründen. Gleiches gilt für bituminöse Anstriche (Zusatzmenge der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung von 0,1 bis 20 Gew.-%). Mögliche Mischungen für den Dachbahnbereich weisen beispielsweise von 15 bis 30 Gewichtsteile erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung und von 70 bis 85 Gew.-% an Destillationsbitumen (z. B. Bitumen B 200), sowie mineralische Füllstoffe, Stabilisatoren,

sonstige Additive etc. nach Bedarf auf.

Die im Straßenbau verwendeten Asphaltmischungen enthalten vorzugsweise von 85 bis 97 Gew.-% mineralische Füllstoffe unterschiedlicher Körnung und von 3 bis 15 Gew.-% an 5 Destillationsbitumen, welches mit von 3 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung modifiziert ist.

Auch alle anderen Arten bituminöser Anstrichmittel weisen vorzugsweise Destillationsbitumen auf, welches von 3 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung aufweist. 10

Ebenso können die erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen für die Herstellung von Masterbatches für LLDPE, LDPE, Polypropylen, Polybuten, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Butylen-Copolymerisate, Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymerisate 15 oder amorphe Polyalphaolefine verwendet werden.

Bei einem Einsatz als Masterbatch dient die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung als Konzentrat, um beispielsweise über eine Extrudierung andere Polyolefine zu modifizieren, um deren Haftungseigenschaften zu verbessern. Die Zusammensetzung solcher Masterbatches 20 beträgt vorzugsweise von 3 bis 50 Gewichtsteile an polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffclusterverbindung, von 50 bis 97 Gewichtsteile an amorphem Polyalphaolefin (z. B. VESTOPLAST® 408) und von 0 bis 30 Gewichtsteile Additive (z. B. Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füll- und Farbstoffe, Pigmente, flammhemmende Mittel, Wachse, Harze und andere 25 Polymere).

Ein solcher Masterbatch kann z. B. zur Modifizierung der Hafteigenschaften von LLDPE, LDPE, Polypropylen, Polybuten, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Butylen-Copolymerisate, Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymerisate oder der verwendeten amorphen 30 Polyalphaolefine selbst verwendet. Für die Herstellung der Masterbatches sind alle Arten von Knetern, wie z. B. Banbury-Kneter, Mischextruder, aber auch herkömmliche Schmelzeinrichtungen mit nachfolgender Granulierzvorrichtung geeignet. Die Einarbeitung des

Masterbatches kann z. B. über eine Extrudiereinrichtung erfolgen.

Durch die beschriebene Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzungen sind Hotmelts, Schmelzbeschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikel, prägbare 5 Polyolefinfolien und -fasern, Haftschmelzklebstoffe, Teppichrückenbeschichtungen, Kabelfüllmassen sowie bituminöse Beschichtungen erhältlich, die sich dadurch auszeichnen, dass sie eine erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung aufweisen. Solche Klebstoffe bzw. Beschichtungen zeigen eine deutlich bessere Haftung als herkömmliche Klebstoffe bzw. Beschichtungen.

10

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzmumfang einzuschränken.

### 1. Herstellung der Silasesquioxane

15

#### **Beispiel 1.1: Synthese von (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> aus (Isobutyl)Si(OMe)<sub>3</sub>**

Zu einer Lösung von 446 g (2,5 mol) Isobutyltrimethoxysilan ((Isobutyl)Si(OMe)<sub>3</sub>) in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6,4 g (0,11 mol) KOH in 200 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30 °C gerührt. Der entstehende 20 Niederschlag wird abfiltriert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> wird in einer Ausbeute von 262 g (96 %) erhalten.

---

#### **Beispiel 1.2: Synthese von (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> aus (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (Beispiel für die Synthese eines unvollständig kondensierten Silasesquioxans)**

Bei einer Temperatur von 55 °C werden 55 g (63 mmol) (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> in 500 ml eines Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84 : 16) gegeben, welches 5,0 ml (278 mmol) Wasser und 10,0 g (437 mmol) LiOH enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 Stunden bei 55 °C gerührt und danach zu 500 ml 1n Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml CH<sub>3</sub>OH gewaschen. Nach 30 Trocknen an Luft werden 54,8 g (96 %) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> erhalten.

#### **Beispiel 1.3: Funktionalisiertes Silasesquioxan mit einer Alkoxyisilylalkyl-Endgruppe**

**((Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>)**

**1. Schritt:** Zu einer Lösung von 10,0 g (12,6 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C werden 2,0 ml Trimethoxyvinylsilan zugegeben. Danach werden 0,5 ml einer Et<sub>4</sub>NOH-Lösung (Tetraethylammoniumhydroxid) in Wasser (35 Gew.-%- Lösung in Wasser) eingerührt. Dies entspricht 1,2 mmol Base und 18 mmol Wasser. Diese Mischung wird über Nacht gerührt. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml CH<sub>3</sub>OH ausgefällt. Nach Abfiltrieren wird das Produkt mit 30 ml Aceton gewaschen und durch Trocknen an Luft werden 6,1 g (57 %) eines weißen Pulvers an (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) erhalten.

**2. Schritt:** Zu einer Lösung von 5,0 g (5,9 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) in 15 ml Toluol werden bei 20 °C 1,2 ml (6,4 mmol) Triethoxysilan und 50 mg eines Platin-Divinyldimethylchlorosilan-Komplexes in Xylol (Lieferung: Fa. Gelest) gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Danach wird das Endprodukt durch Zugabe von 150 ml Acetonitril ausgefällt. Nach Abfiltrieren wird das Produkt mit 2 x 20 ml Acetonitril gewaschen. Die Ausbeute ist beim 2. Schritt 100 %.

Man erhält ein Silasesquioxan der Struktur 1, wobei X einen Ethoxysilylrest darstellt.

**Beispiel 1.4: Funktionalisiertes Silasesquioxan - mit Dimethylvinylsilyl-Endgruppen (Synthese von (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)**

Zu einer Lösung von 10 g (12,6 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> in 100 ml THF (Tetrahydrofuran), das 20 ml Et<sub>3</sub>N (Triethylamin) enthält, werden bei 20 °C 5,68 ml 25 Vinyldimethylchlorosilan (41,6 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird am Rückflusskühler 15 Minuten erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das Produkt mit 2 x 100 ml n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum angedickt und dann in 20 ml Toluol gelöst. Nach dem Ausfällen durch Zugabe von 100 ml Acetonitril erhält man (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in einer Ausbeute von 85 %.

**2. Herstellung erfindungsgemäßer Polyolefinzusammensetzungen**

**Beispiele 2.1**

Einsatzstoff in den Beispielen 2.1 ist ein amorphes Polyalphaolefin A (VESTOPLAST® 708, Degussa AG), mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 104 °C

5 Viskosität (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter): 8300 mPa s

Penetration (in Anlehnung an DIN 52 010):  $19 \text{ mm} \cdot 10^{-1}$

Dieses Polyalphaolefin wird auch direkt als nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung in den Versuchen gemäß der Beispiele 3 eingesetzt.

10 **Beispiel 2.1.1 (erfindungsgemäß):** Von dem Polyalphaolefin A werden 90 Gew.-% mit 10 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.3 gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 180 °C). Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 105 °C.

15 **Beispiel 2.1.2 (erfindungsgemäß):** Von dem Polyalphaolefin A werden 95 Gew.-% mit 5 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.4 unter Zusatz von 1 Gew.-% Dicumylperoxid in einem Doppelschneckenextruder (Berstorff ZE 40) unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss bei einer Temperatur von 160 °C gemischt und über eine Verweilzeit von 90 s auf dieser Temperatur gehalten. Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 107 °C.

---

**Beispiel 2.2**

Einsatzstoff in den Beispielen 2.2 ist ein amorphes Polyalphaolefin B (VESTOPLAST® 408, Degussa AG), der Zusammensetzung

25 100 Gew.-% Buten-1,

mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 122 °C

Viskosität (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter): 8 700 mPa s

Penetration (in Anlehnung an DIN 52 010):  $4 \text{ mm} \cdot 10^{-1}$

30

Dieses Polyalphaolefin wird auch direkt als nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung in den Versuchen gemäß der Beispiele 3 eingesetzt.

**Beispiel 2.2.1 (erfindungsgemäß):** Von diesem Polyalphaolefin B werden 93 Gew.-% mit 7 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.3 gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 180 °C). Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 122 °C.

5

**Beispiel 2.3**

Einsatzstoff ist ein amorphes Polyalphaolefin C (VESTOPLAST ®703, Degussa AG), mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 128 °C

10 Viskosität (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter): 2 900 mPa s

Penetration (in Anlehnung an DIN 52 010): 11 mm · 10<sup>-1</sup>

Dieses Polyalphaolefin wird auch direkt als nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung in den Versuchen gemäß der Beispiele 3 eingesetzt.

15 **Beispiel 2.3.1 (erfindungsgemäß):** Von diesem Polyalphaolefin C werden 92 Gew.-% mit 8 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.2 gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 180 °C). Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 128 °C.

20 **Beispiel 2.4**

Einsatzstoff ist ein amorphes Polyalphaolefin D, der Zusammensetzung

71 Gew.-% Buten-1,

24 Gew.-% Propen und

5 Gew.-% Ethen,

25 dem zur Erhöhung des Erweichungspunktes 4 Gew.-% isotaktisches Polypropylen gemäß Beispiel 2.6 als Additiv zugemischt wird.

Man erhält ein Polyolefin mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 159 °C

Viskosität (bei 190°C, Rotationsviskosimeter): 8 100 mPa s

30 Penetration (in Anlehnung an DIN 52 010): 20 mm · 10<sup>-1</sup>.

Dieses Polyolefin wird auch direkt als nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung in den Versuchen gemäß der Beispiele 3 eingesetzt.

**Beispiel 2.4.1 (erfindungsgemäß):** Von diesem Polyolefin gemäß 2.4 werden 90 Gew.-% mit 10 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.1 gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 180 °C). Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 160 °C.

5

**Beispiel 2.5**

Einsatzstoff ist ein amorphes Polyalphaolefin E, der Zusammensetzung

70 Gew.-% Buten-1,

27 Gew.-% Propen und

10 3 Gew.-% Ethen,

mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 131 °C

Viskosität (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter): 98 000 mPa s

Penetration (in Anlehnung an DIN 52 010): 24 mm · 10<sup>-1</sup>

15 Dieses Polyalphaolefin wird auch direkt als nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung in den Versuchen gemäß der Beispiele 3 eingesetzt.

**Beispiel 2.5.1 (nicht erfindungsgemäß):** 40 Gew.-% dieses Polyalphaolefin E werden mit 30

Gew.-% aliphatischem Kohlenwasserstoffharz Escorez® 1102 (Exxon) und mit 30 Gew.-%

20 Polyisobutylen Oppanol® B 3 (BASF) gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 180 °C).

**Beispiel 2.5.2 (erfindungsgemäß):** Von der Mischung aus Beispiel 2.5.1 werden 95 Gew.-%

mit 5 Gew.-% Silasesquioxan aus Beispiel 1.3. gemischt (ölbeheizter Laborkneter der Fa.

25 Meili bei einer Temperatur von 180 °C). Erweichungspunkt des Endproduktes (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 130 °C.

**Beispiel 2.6**

Einsatzstoff zur Verwendung in Beispiel 4 ist ein isotaktisches Polypropylen VESTOLEN® P

30 2000 (DSM-Polyolefine GmbH) mit den Spezifikationen:

Erweichungspunkt (Ring u. Kugel-Methode, DIN 52 011): 162 °C

MVI-Wert (gemäss DIN ISO 1133): > 50 ml/10 min

### 3. Herstellung der Prüfkörper für Verklebungsversuche

#### **Beispiel 3.1**

Erfindungsgemäße bzw. nicht erfindungsgemäße Polymerzusammensetzungen gemäß der 5 Beispiele 2 werden bei 170 °C im Trockenschrank in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre 1 Stunde lang aufgeschmolzen. Anschließend werden 5 Gew.-% eines Beschleunigers in Form eines Masterbatches aus 98 Gew.-% eines amorphen Polyalphaolefins (VESTOPLAST© 408) und 2 Gew.-% Dibutylzinnlaurat zugegeben. Nach Homogenisieren der Schmelze wird diese 10 Mischung bei einer Temperatur von 170 °C auf einem Holzprüfkörper appliziert. Dieser wird innerhalb von 0,5 Minuten auf einer Fläche von 4 cm<sup>2</sup> mit einem weiteren Holzprüfkörper 15 einfach überlappend zusammengefügt und 5 Minuten mit einem Gewicht von 2 kg aneinandergepresst. Anschließend lagert man das Verklebungsmuster 14 Tage bei 23 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und führt dann eine Zugprüfung und eine Wärmestandfestigkeit durch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

15

#### **Beispiel 3.2**

Man verfährt wie in Beispiel 3.1, nur dass man mit Aceton entfettete Glasprüfkörper verwendet, die bei einer Temperatur von 150 °C beschichtet werden.

20 **Beispiel 3.3**

Man verfährt wie in Beispiel 3.1, nur dass man mit Aceton entfettete Aluminiumprüfkörper verwendet, die bei einer Temperatur von 150 °C beschichtet werden.

#### **Beispiel 3.4**

25 Man verfährt wie in Beispiel 3.1, nur dass man Prüfkörper aus Kraftpapier verwendet, die bei einer Temperatur von 190 °C beschichtet werden.

#### **Beispiel 3.5**

30 Man verfährt wie in Beispiel 3.1, nur dass man aus Polyamid 12 bestehende Prüfkörper verwendet, die bei einer Temperatur von 150 °C beschichtet werden.

Polyolefinzusammensetzung	Prüfkörper	Nicht Erfindungsgemäß	Erfindungsgemäß	Wärmestandfestigkeit nach WPS 68 (°C)	Zugscherfestigkeit nach DIN 53 283 (N/mm <sup>2</sup> )
2.1.	3.1.	X		72	0,6
2.1.1.	3.1.		X	167	3,1
2.1.2.	3.1.		X	188	3,9
2.2.	3.4.	X		-	0,4
2.2.1.	3.4.		X	-	1,6
2.3.	3.5.	X		-	2,2
2.3.1.	3.5.		X	-	2,7
2.4.	3.4.	X		-	1,3
2.4.1.	3.4.		X	-	1,7
2.5.1.	3.3.	X		-	0,9
2.5.2.	3.3.		X	-	1,3
2.1.	3.2.	X		-	0,5
2.1.1.	3.2.		X	-	3,7

Es zeigt sich, dass durch Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte die Zugscherfestigkeit und die Wärmestandfestigkeit gegenüber herkömmlichen Produkten deutlich verbessert werden.

5

#### 4. Herstellung von Schwerbeschichtungsmassen für die Teppichrückenbeschichtung

95 Gew.-% erfindungsgemäße bzw. nicht erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzung 10 gemäß der Beispiele 2.1, 2.1.1 und 2.1.2 werden in einem ölbeheizten Behälter mit Stickstoff überlagert, mit 0,2 Gew.-% Stabilisator Irganox® B 225 (Ciba-Geigy) vermengt und bei 200 °C zum Schmelzen gebracht. Über ein Rührwerk werden 5 Gew.-% des Einsatzstoffes aus Beispiel 2.6 (VESTOLEN® P 2000) eingearbeitet. Man versetzt das fertige Bindemittel im Verhältnis 30:70 mit Kalksteinmehl und homogenisiert die Mischung. Diese Mischung wird 15 als Teppichrückenbeschichtung eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Prüfung der Teppichrückenbeschichtungen.

**Tabelle 2: Messergebnisse der Teppichrückenbeschichtungen aus Beispiel 5**

Zusammensetzung	Nicht erfindungsgemäß	Erfindungsgemäß	Erfindungsgemäß
Polyolefinzusammensetzung 2.1	28,5 Gew.-%		
Polyolefinzusammensetzung 2.1.1		28,5 Gew.-%	
Polyolefinzusammensetzung 2.1.2			28,5 Gew.-%
VESTOLEN P 2000	1,5 Gew.-%	1,5 Gew.-%	1,5 Gew.-%
Kalksteinmehl	70 Gew.-%	70 Gew.-%	70 Gew.-%
<b>Eigenschaften des Bindemittels</b> (d. h. ohne Kalksteinmehl)			
Schmelzviskosität bei 190°C	12 800 mPa s	12 900 mPa s	13 100 mPa s
Penetration (DIN 52 010)	17 mm · 10 <sup>-1</sup>	16 mm · 10 <sup>-1</sup>	14 mm · 10 <sup>-1</sup>
Erweichungspunkt (DIN 52 011)	158°C	160°C	159°C
<b>Eigenschaften der Teppichrückenbeschichtung</b>			
Eindringtiefe eines 1 cm <sup>2</sup> -Stempels nach 4 h Belastung mit 490,5 N/cm <sup>2</sup> in eine 2 mm Pressplatte der gesamten Beschichtungsmasse analog der Prüfung in EP 0 309 674 (1988)	1,5 mm	0,7 mm	0,5 mm
Verbleibende Eindringtiefe nach 10 min Entlastung, Rückstellung auf	1,2 mm	0,3 mm	0,2 mm

Die erfindungsgemäße Teppichrückenbeschichtung mit einer erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung hat eine deutlich höhere Standfestigkeit und eine höheres Rückstellvermögen als die Teppichrückenbeschichtung mit einer nicht erfindungsgemäßen Polyolefinzusammensetzung.

**Patentansprüche:**

1. Polyolefinzusammensetzung,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Zusammensetzung Einheiten zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.
  
2. Polyolefinzusammensetzung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass sie von 0,1 bis 20 Gew.-% an Einheiten einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.
  
3. Polyolefinzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass sie eine Dichte von kleiner 0,94 g/ml aufweist.
  
4. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie einen MVI-Wert gemäß DIN ISO 1133 größer 10 ml/10min aufweist.  
20
  
5. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie Einheiten zumindest eines Polyolefins, ausgewählt aus Polyethylen,  
Polypropylen, Polybuten oder den amorphen Polyalphaolefinen, aufweist.  
25
  
6. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie Einheiten zumindest eines Polyolefins umfasst, welches eine Dichte gemäß ISO  
1183 von kleiner 0,94 g/ml und einem MVI-Wert gemäß DIN ISO 1133 größer 70 ml/10  
30 min aufweist.
  
7. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins mit einem Erweichungspunkt gemäss DIN 52 011 von 70 bis 165 °C, einer Schmelzviskosität bei 190 °C von 1000 bis 200 000 mPa s, einer Dichte gemäss ISO 1183 kleiner 0,90 g/ml und einer Nadelpenetration in Anlehnung an DIN 52 010 (bei 25 °C, 100 g Belastung, 5 sec.) von 2 bis 30 mm  $\cdot 10^{-1}$  aufweist.

8. Polyolefinzusammensetzung gemäß Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins mit einer Monomerzusammensetzung von  
0 bis 100 Gewichtsteilen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefinen,  
0 bis 100 Gewichtsteilen Propen und  
0 bis 20 Gewichtsteilen Ethen

aufweist.

9. Polyolefinzusammensetzung gemäß Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins mit einer Monomerzusammensetzung von  
3 bis 95 Gewichtsteilen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefinen,  
5 bis 97 Gewichtsteilen Propen und  
0 bis 20 Gewichtsteilen Ethen  
aufweist.

25

10. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie zumindest Einheiten eines amorphen Polyalphaolefins mit einer Schmelzviskosität von 1 000 bis 100 000 mPa s (bei 190 °C, Rotationsviskosimeter), einer Penetration in Anlehnung an DIN 52 010 (bei 25 °C, 100 g Belastung, 5 sec.) von 2 bis 30 mm  $\cdot 10^{-1}$  und einer Viskositätszahl gemäss DIN 53 728 von 30 bis 120 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

11. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit einem Molekulargewicht größer 400 g/mol aufweist.

5

12. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung gemäß der Formel

10  $[(R_aX_bSiO_{1,5})_m (R_cX_dSiO)_n (R_eX_fSi_2O_{2,5})_o (R_gX_hSi_2O_2)_p]$

basieren,

mit  $a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p \geq 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3$  und  $g+h = 4$ ;

**R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster- einheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

**X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-,

20 Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind.

25

13. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel

30

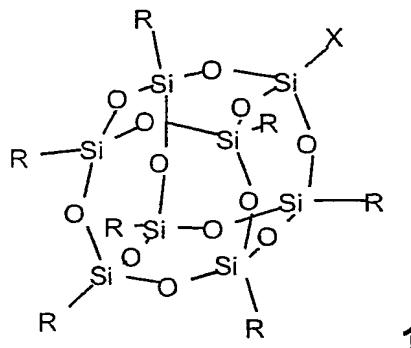
$[(R_aX_bSiO_{1,5})_m (R_cX_dSiO)_n]$

basieren, mit  $a, b, c = 0-1; d = 1-2; m+n \geq 4; a+b = 1; c+d = 2; R = \text{Wasserstoffatom}$ ,

substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest und **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxyisilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxyisiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxyisilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, 5 Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder eine solche Gruppen aufweisender substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, wobei die Reste **R** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

10 14. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung mit einer Struktur, ausgewählt aus  
[(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>]<sub>z</sub> (= homoleptische Struktur),  
15 [(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>m</sub>(RXSiO<sub>1,0</sub>)<sub>n</sub>]<sub>z</sub> (= funktionalisierte homoleptische Struktur),  
[(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>m</sub>(R'SiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>]<sub>z</sub> (= heteroleptische Struktur) und  
[(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>m</sub>(R'XSiO<sub>1,0</sub>)<sub>n</sub>]<sub>z</sub> (= funktionalisierte heteroleptische Struktur)  
mit m + n = z und z ≥ 4, wobei z der Anzahl der Si-Atome in der Gerüststruktur des oligomeren Silasesquioxans entspricht, **R** und **R'** jeweils ein Wasserstoffatom, einen 20 substituierten oder unsubstituierten, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen und **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxyisilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxyisiloxy-, Alkoxyisilylalkyl-, Alkoxyisilyl-, Halogen-, Isocyanat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, mit der Maßgabe, dass die Reste **R** gleich oder unterschiedlich, die Reste **R'** gleich oder unterschiedlich und 25 die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind, basieren.

15. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet,  
dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel 1



basieren, mit  $X$  = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, der mit mindestens einer dieser Gruppen funktionalisiert ist und  $R$  = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe  $X$ .

10

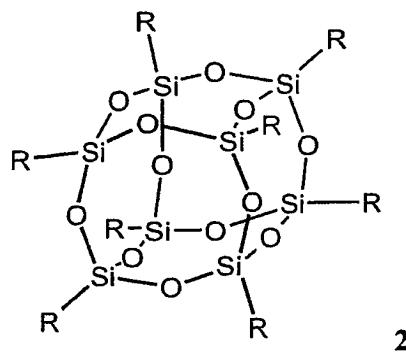
16. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe enthält.

15

17. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe und/oder eine Alkoxysilyl-Gruppe und mindestens eine vinylische Gruppe enthält.

20

18. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel  $R_8Si_8O_{12}$  mit der Struktur 2 basieren,



wobei die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

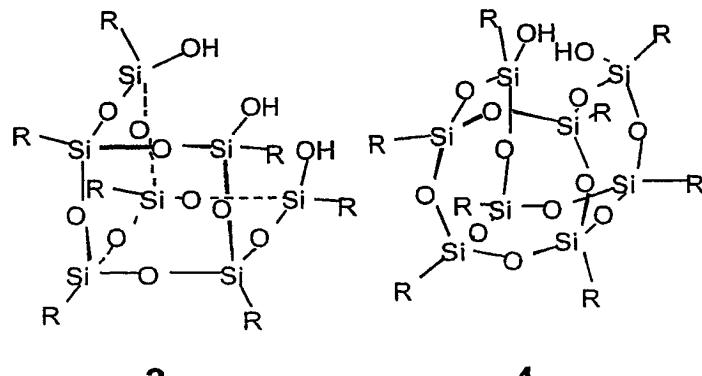
5

19. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit mindestens eine freie Hydroxy-Gruppe enthält

10

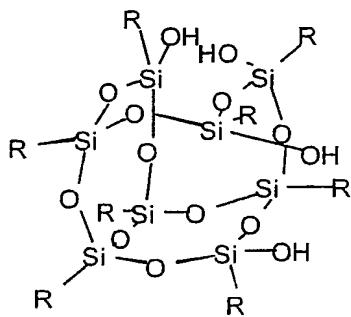
20. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einem oligomeren unvollständig kondensierten Silasesquioxan der Struktur 3, 4 oder 5 basieren,

15



3

4



## 5

wobei die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

21. Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer 10 funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanverbindung basieren, die durch Umsetzung von Silasesquioxanen mit freien Hydroxygruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur  $Y_3Si \cdot X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten wird, wobei die Gruppe **Y** eine Abgangsgruppe mit **Y** = Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Gruppe **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, 15 Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, wobei die Gruppen **X<sup>1</sup>**, **X<sup>2</sup>** und **X<sup>3</sup>** gleich oder verschieden sind, sowie die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein 20 Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

22. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinzusammensetzungen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Polyolefin und zumindest eine polyedrische oligomere Silizium- 25

Sauerstoffclusterverbindung so gemischt werden, dass eine homogene Mischung entsteht.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die homogene Mischung thermisch behandelt wird.  
5
24. Verfahren gemäß Anspruch 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die homogene Mischung thermisch so behandelt wird, dass eine Schmelze zumindest  
10 eines Polymeren vorliegt.
25. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit einem Initiator  
15 auf das Polyolefin aufgepfropft wird.
26. Verwendung von Polyolefinzusammensetzungen gemäß zumindest einem der Ansprüche  
1 bis 21 für die Herstellung von Hotmelts, Schmelzbeschichtungsmassen,  
Hotmeltadhesives, Hygieneartikeln, prägbare Polyolefinfolien und Polyoleinfasern,  
20 Haftschmelzklebstoffen, Teppichrückenbeschichtungen oder Kabelfüllmassen sowie  
bituminösen Beschichtungen aller Art.  
11
27. Verwendung von Polyolefinzusammensetzungen gemäß zumindest einem der Ansprüche  
1 bis 21 für die Herstellung von Masterbatches für LLDPE, LDPE, Polypropylen,  
25 Polybuten, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Butylen-Copolymerisate, Ethylen-  
Propylen-Butylen-Terpolymerisate oder amorphen Polyalphaolefine.  
12
28. Hotmelts,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis  
30 21 aufweisen.

29. Schmelzbeschichtungsmassen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

5

30. Hotmeltadhesives,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

10

31. Hygieneartikel,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

15

32. Prägbare Polyolefinfolien und Polyoleinfasern,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen und die Prägetemperatur maximal 200 °C beträgt.

20

33. Haftschmelzklebstoffe,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

25

34. Teppichrückenbeschichtungen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

30

35. Kabelfüllmassen  
dadurch gekennzeichnet,

dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

36. Bituminöse Beschichtungen

5 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine Polyolefinzusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweisen.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/042292 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/5435, C08L 23/18, 23/10, C09D 123/10, C09J 123/10**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT, PATENTE u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/12487**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmelde datum:  
8. November 2002 (08.11.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
101 56 623.9 17. November 2001 (17.11.2001) DE  
102 49 563.7 24. Oktober 2002 (24.10.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÜHNLE, Adolf [DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE). JOST, Carsten [DE/DE]; Bebelstrasse 14 a, 45770 Marl (DE). ABBENHUIS, Hendrikus, Cornelis, Louis [NL/NL]; Het Puyven 49, NL-5672 RB Nuenen (NL). WEY, Hans, Günther [DE/DE]; Stiftstrasse 37, 45470 Mülheim (DE). VORNHOLT, Marion [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 34, 45701 Herten (DE).**

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 20. November 2003

Zur Erklärung der Zwei-buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYOLEFIN COMPOSITIONS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THESE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: POLYOLEFINZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DIESER ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polyhedral oligomeric polyolefin compositions comprising silicon-oxygen cluster units and exhibiting an improved adherence. Polyolefin compositions that comprise, in particular, 0.1 to 20.0 wt. % of polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster units are particularly well-suited for use in hot-melts and coating compounds, hot-melt adhesives, hygiene articles, polyolefin films and fibers that can be embossed, hot-melt-type adhesives, carpet-back coatings, cable filling compounds, master batches and bituminous coatings of all types.

**WO 03/042292 A3**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisende Polyolefinzusammensetzungen mit verbesserter Haftung. Polyolefinzusammensetzungen, die insbesondere von 0.1 bis 20,0 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, sind besonders gut für die Anwendung in Hot-melts und Beschichtungsmassen, Hotmeltadhesives, Hygieneartikeln, prägbaren Polyolefinfolien und -fasern, Haftschmelzklebstoffen, Teppichrückenbeschichtungen, Kabelfüllmassen, Master-batches sowie bituminösen Beschichtungen aller Art geeignet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal	Application No
PCT/EP 02/12487	

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	C08K5/5435	C08L23/18	C08L23/10	C09D123/10	C09J123/10
-------	------------	-----------	-----------	------------	------------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7	C08K	C08L	C09D	C09J
-------	------	------	------	------

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 01 72885 A (HYBRID PLASTICS LLP)  4 October 2001 (2001-10-04)  abstract; claims 1-22  page 3, line 25-32  page 4, line 15-32  page 6, line 25  page 7, line 1-25  page 11; example 1  page 12; example 2</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-28,30, 33

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2003

Date of mailing of the international search report

12 May 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal	Application No
PCT/EP 02/12487	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/018486 A1 (LICHTENHAN JOSEPH D ET AL) 30 August 2001 (2001-08-30) column 2, paragraphs 10-14	1-28, 30, 32, 33
Y	abstract; claims 1-13 page 2, column 4; table 1 page 2, column 4, paragraph 26 page 3, column 5, paragraph 31 page 3, column 6, paragraph 36 page 4, column 7, paragraphs 40, 41; example 1 page 3, column 6, paragraph 35 ---	1-28, 30, 32, 33
Y	WO 00 78540 A (TRITON SYSTEMS INC) 28 December 2000 (2000-12-28) abstract; claims 1-63 page 39, line 15 ---	1-28, 30, 32, 33
X	US 5 939 576 A (LICHTENHAN JOSEPH D ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) abstract; claims 1-18 column 6, line 55-63 ---	1-21
A	WO 01 10871 A (HYBRID PLASTICS) 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application abstract; claims 1-7 ---	1-27
E	US 2003/018109 A1 (FU XUAN ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) abstract; claims 1-25 page 1, column 2, paragraph 16 page 2, column 3, paragraph 23 page 3, column 5 page 3, column 6 -----	1-27

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 02/12487

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**SEE ADDITIONAL SHEET**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

**1-28, 30, 32, 33**

4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-27

polyolefin compositions and method of preparing polyolefin compositions and use of these compositions characterized in that the polyolefin composition has units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

2. Claims 28, 30, 33

hot melts, hot-melt adhesives and pressure-sensitive hot-melt adhesives characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

3. Claim 29

hot-melt coating compounds characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

4. Claim 31

hygiene articles characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

5. Claim 32

embossable polyolefin films and polyolefin fibers characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least

one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

6. Claim 34

carpet backings characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

7. Claim 35

cable fillers characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

8. Claim 36

bituminous coatings characterized in that they have a polyolefin composition with units of at least one polyolefin and at least one polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

Internal ref.	Application No.
PCT/EP 02/12487	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 0172885	A 04-10-2001	AU 4946501 A	EP 1268635 A1	WO 0172885 A1	08-10-2001 02-01-2003 04-10-2001
		US 2002052434 A1			02-05-2002
US 2001018486	A1 30-08-2001	NONE			
WO 0078540	A 28-12-2000	AU 5488400 A	EP 1200254 A1	WO 0078540 A1	09-01-2001 02-05-2002 28-12-2000
US 5939576	A 17-08-1999	NONE			
WO 0110871	A 15-02-2001	AU 6524400 A	CN 1377361 T	JP 2003510337 T	05-03-2001 30-10-2002 29-05-2002 18-03-2003
		WO 0110871 A1			15-02-2001
US 2003018109	A1 23-01-2003	NONE			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: s Aktenzeichen  
PCT/EP 02/12487A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/5435 C08L23/18 C08L23/10 C09D123/10 C09J123/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L C09D C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 72885 A (HYBRID PLASTICS LLP) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Zusammenfassung; Ansprüche 1-22 Seite 3, Zeile 25-32 Seite 4, Zeile 15-32 Seite 6, Zeile 25 Seite 7, Zeile 1-25 Seite 11; Beispiel 1 Seite 12; Beispiel 2 ---	1-28, 30, 33 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. April 2003

12 MAY 2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern : Aktenzeichen  
PCT/EP 02/12487

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	US 2001/018486 A1 (LICHENHAN JOSEPH D ET AL) 30. August 2001 (2001-08-30) Spalte 2, Absätze 10-14	1-28,30, 32,33
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1-13 Seite 2, Spalte 4; Tabelle 1 Seite 2, Spalte 4, Absatz 26 Seite 3, Spalte 5, Absatz 31 Seite 3, Spalte 6, Absatz 36 Seite 4, Spalte 7, Absätze 40,41; Beispiel 1 Seite 3, Spalte 6, Absatz 35 ---	1-28,30, 32,33
Y	WO 00 78540 A (TRITON SYSTEMS INC) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) Zusammenfassung; Ansprüche 1-63 Seite 39, Zeile 15 ---	1-28,30, 32,33
X	US 5 939 576 A (LICHENHAN JOSEPH D ET AL) 17. August 1999 (1999-08-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-18 Spalte 6, Zeile 55-63 ---	1-21
A	WO 01 10871 A (HYBRID PLASTICS) 15. Februar 2001 (2001-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 ---	1-27
E	US 2003/018109 A1 (FU XUAN ET AL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Zusammenfassung; Ansprüche 1-25 Seite 1, Spalte 2, Absatz 16 Seite 2, Spalte 3, Absatz 23 Seite 3, Spalte 5 Seite 3, Spalte 6 -----	1-27

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/12487

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.  Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3.  Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. 1-28, 30, 32, 33
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/SAV 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

## 1. Ansprüche: 1-27

Polyolefinzusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinzusammensetzungen und Verwendung dieser Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinzusammensetzung Einheiten zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.

## 2. Ansprüche: 28,30,33

Hotmelts, Hotmeltadhesives und Haftschmelzklebstoffe dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.

## 3. Anspruch : 29

Schmelzbeschichtungsmassen dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.

## 4. Anspruch : 31

Hygienartikel dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.

## 5. Anspruch : 32

Prägbare Polyolefinfolien und Polyolefinfasern dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.

## 6. Anspruch : 34

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
	Teppichrückenbeschichtungen dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.
7. Anspruch : 35	Kabelfüllmassen dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.
8. Anspruch : 36	Bituminöse Beschichtungen dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Polyolefinzusammensetzung Einheiten mit zumindest eines Polyolefins und zumindest einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweist.
<b>BEST AVAILABLE COPY</b>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna ; Aktenzeichen

PCT/EP 02/12487

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0172885	A 04-10-2001	AU 4946501 A EP 1268635 A1 WO 0172885 A1 US 2002052434 A1		08-10-2001 02-01-2003 04-10-2001 02-05-2002
US 2001018486	A1 30-08-2001	KEINE		
WO 0078540	A 28-12-2000	AU 5488400 A EP 1200254 A1 WO 0078540 A1		09-01-2001 02-05-2002 28-12-2000
US 5939576	A 17-08-1999	KEINE		
WO 0110871	A 15-02-2001	AU 6524400 A CN 1377361 T EP 1208105 A1 JP 2003510337 T WO 0110871 A1		05-03-2001 30-10-2002 29-05-2002 18-03-2003 15-02-2001
US 2003018109	A1 23-01-2003	KEINE		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**